

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-288267

(43)Date of publication of application : 16.10.2001

(51)Int.Cl.

C08G 77/06
C08G 77/24
H01L 21/312
H01L 21/316

(21)Application number : 2000-102716

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 04.04.2000

(72)Inventor : YAMAMOTO SHIGEYUKI
YASUDA NAOKI
TAGUCHI MOTOHISA

(54) METHOD FOR MANUFACTURING HIGH PURITY SILICONE LADDER POLYMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing in a simple way a high purity silicone ladder polymer proper for use as semiconductor surface protecting film, layer insulation film, or the like.

SOLUTION: The polymer is manufactured by a method wherein an organosilane compound is dissolved into an organic solvent, a prepolymer obtained by hydrolysis in ultrapure water is cleaned as required in ultrapure water, and the prepolymer is dissolved into the organic solvent to be heated in the absence of catalysts.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.10.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3679972

[Date of registration] 20.05.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

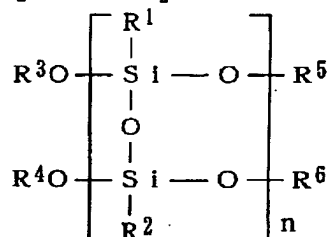
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The general formula each content of whose of uranium and thorium each content of sodium, a potassium, iron, copper, lead, magnesium, manganese, and chlorine is 1 ppm or less, and is 1 or less ppb (1):

[Formula 1]



the inside of a formula, and R1 and R2 -- a fluorine atom, a hydrogen atom, and a low-grade alkyl group -- An alkenyl radical, an aryl group, the low-grade alkyl group by which all the all [a part or] were permuted by the fluorine atom, The alkenyl radical by which all the all [a part or] were permuted by the fluorine atom, All the all [a part or] may be the aryl groups permuted by the fluorine atom, and different species are [it may be of the same kind, or] sufficient. Or R3, R4, R5, and R6 They are a hydrogen atom, a low-grade alkyl group, or the low-grade alkyl group by which all the all [a part or] were permuted by the fluorine atom. It is the manufacture approach of high grade silicone ladder polymer expressed. congener -- even when -- different species -- ***** -- n -- the natural number of 5-10000 -- being shown -- (a) A kind or two sorts or more of organosilane compounds are dissolved in an organic solvent. (b) b [the process which hydrolyzes using ultrapure water and obtains a prepolymer, and] The process which washes the obtained prepolymer with ultrapure water, And the manufacture approach of the high grade silicone ladder polymer characterized by having the process which is made to dissolve the prepolymer which carried out (c) washing in an organic solvent, and is heated under un-existing [of a catalyst].

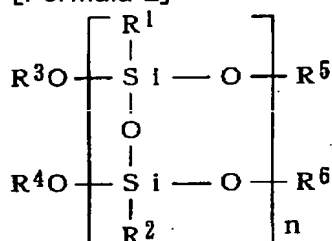
[Claim 2] An organosilane compound is general formula (2): R7SiOR8OR9OR10 (R7). A fluorine atom, hydrogen atom, low-grade alkyl group, and alkenyl radical, an aryl group, The alkenyl radical by which the low-grade alkyl groups by which all the all [a part or] were permuted by the fluorine atom, and all the all [a part or] were permuted by the fluorine atom, All the all [a part or] are the aryl groups permuted by the fluorine atom. R8, R9, and R10 Or a hydrogen atom, a low-grade alkyl group, or the low-grade alkyl group by which all the all [a part or] were permuted by the fluorine atom -- it is -- congener -- even when -- different species -- ***** -- the manufacture approach of the high grade silicone ladder polymer according to

claim 1 which is the organotrialkoxysilane compound expressed.

[Claim 3] An organosilane compound is general formula (3): R_1SiCl_3 (R_1). A fluorine atom, hydrogen atom, low-grade alkyl group, and alkenyl radical, an aryl group, The alkenyl radical by which the low-grade alkyl groups by which all the all [a part or] were permuted by the fluorine atom, and all the all [a part or] were permuted by the fluorine atom, or the aryl group by which all the all [a part or] were permuted by the fluorine atom -- it is -- the manufacture approach of the high grade silicone ladder polymer according to claim 1 which is the ORGANO trichlorosilane compound expressed.

[Claim 4] The general formula each content of whose of uranium and thorium each content of sodium, a potassium, iron, copper, lead, magnesium, manganese, and chlorine is 1 ppm or less, and is 1 or less ppb (1):

[Formula 2]



the inside of a formula, and R_1 and R_2 -- a fluorine atom, a hydrogen atom, and a low-grade alkyl group -- An alkenyl radical, an aryl group, the low-grade alkyl group by which all the all [a part or] were permuted by the fluorine atom, The alkenyl radical by which all the all [a part or] were permuted by the fluorine atom, All the all [a part or] may be the aryl groups permuted by the fluorine atom, and different species are [it may be of the same kind, or] sufficient. Or R_3 , R_4 , R_5 , and R_6 They are a hydrogen atom, a low-grade alkyl group, or the low-grade alkyl group by which all the all [a part or] were permuted by the fluorine atom. It is the manufacture approach of high grade silicone ladder polymer expressed. congener -- even when -- different species -- ***** -- n -- the natural number of 5-10000 -- being shown -- (a) A kind or two sorts or more of organosilane compounds are dissolved in an organic solvent. The manufacture approach of the high grade silicone ladder polymer characterized by having the process which is made to dissolve the process which hydrolyzes using ultrapure water and obtains a prepolymer, and the (c) prepolymer in an organic solvent, and is heated under un-existing [of a catalyst].

[Claim 5] An organosilane compound is general formula (2): $R_7SiOR_8OR_9OR_{10}$ (R_7). A fluorine atom, hydrogen atom, low-grade alkyl group, and alkenyl radical, an aryl group, The alkenyl radical by which the low-grade alkyl groups by which all the all [a part or] were permuted by the fluorine atom, and all the all [a part or] were permuted by the fluorine atom, All the all [a part or] are the aryl groups permuted by the fluorine atom. R_8 , R_9 , and R_{10} Or a hydrogen atom, a low-grade alkyl group, or the low-grade alkyl group by which all the all [a part or] were permuted by the fluorine -- it is -- congener -- even when -- different species -- ***** -- the manufacture approach of the high grade silicone ladder polymer according to claim 4 which is the organotrialkoxysilane compound expressed.

[Claim 6] An organosilane compound is general formula (3): R_1SiCl_3 (R_1). A fluorine atom, hydrogen atom, low-grade alkyl group, and alkenyl radical, an aryl group, The alkenyl radical by which the low-grade alkyl groups by which all the all [a part or] were permuted by the fluorine atom, and all the all [a part or] were permuted by the fluorine atom, or the aryl group by which

all the all [a part or] were permuted by the fluorine atom -- it is -- the manufacture approach of the high grade silicone ladder polymer according to claim 4 which is the ORGANO trichlorosilane compound expressed.

[Claim 7] The manufacture approach of high grade silicone ladder polymer according to claim 1, 2, 3, 4, 5, or 6 of having the process which uses as powder the high grade silicone ladder polymer furthermore (d) Obtained, and carries out mixed churning with a poor solvent.

[Claim 8] The manufacture approach of high grade silicone ladder polymer according to claim 1, 2, 3, 4, 5, or 6 of having the process refined by letting the organic solvent solution of the high grade silicone ladder polymer furthermore (d) Obtained pass to an impurity stripper.

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION**[Detailed Description of the Invention]**

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of high grade silicone ladder polymer. This invention relates to the manufacture approach of the high grade silicone ladder polymer which can be suitably used as protective coats, such as a semiconductor, an interlayer insulation film, etc. in more detail.

[0002]

[Description of the Prior Art] From the former, silicone ladder polymer originates in this molecular structure, is excellent in thermal resistance, electric insulation, and chemical resistance, and is used as protective coats, such as electronic parts or a semiconductor device, and a charge of interlayer insulation film material. The conventional manufacture approach of this silicone ladder polymer is proposed by reference (JP,60-124943,A). the conventional manufacture approach -- first -- the inside of an organic solvent solution -- TORIE -- an ibis -- a silane is hydrolyzed, a polymerization is carried out under the back reduced pressure, an end is embellished with dimethyl chlorosilane, an organic solvent refines, and silicone ladder polymer is obtained.

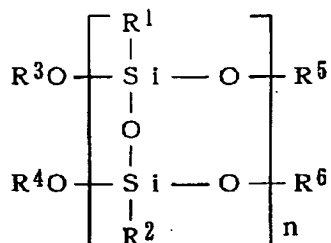
[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, even if silicone ladder polymer is obtained by the above conventional manufacture approaches, a lot of impurities and by-products are contained in the manufactured silicone ladder polymer. This is because it was manufactured on the conditions from which an impurity, such as the purification after end qualification being inadequate, or performing the reaction after hydrolysis at the elevated temperature of 35 degrees C, and a by-product are hard to be removed. Moreover, the molecular weight of the manufactured silicone ladder polymer remained or less in 100,000, and thick-film formation was difficult.

[0004]

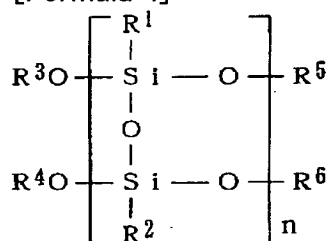
[Means for Solving the Problem] general formula (1):[0005 each content of whose of uranium and thorium each content of sodium, a potassium, iron, copper, lead, magnesium, manganese, and chlorine of this invention is 1 ppm or less, and is 1 or less ppb --]

[Formula 3]



[0006] the inside of a formula, and R1 and R2 -- a fluorine atom, a hydrogen atom, and a low-grade alkyl group -- An alkenyl radical, an aryl group, the low-grade alkyl group by which all the all [a part or] were permuted by the fluorine atom, The alkenyl radical by which all the all [a part or] were permuted by the fluorine atom, All the all [a part or] may be the aryl groups permuted by the fluorine atom, and different species are [it may be of the same kind, or] sufficient. Or R3, R4, R5, and R6 They are a hydrogen atom, a low-grade alkyl group, or the low-grade alkyl group by which all the all [a part or] were permuted by the fluorine atom. It is the manufacture approach of high grade silicone ladder polymer expressed. congener -- even when -- different species -- ***** -- n -- the natural number of 5-10000 -- being shown -- (a) A kind or two sorts or more of organosilane compounds are dissolved in an organic solvent. (b) b [the process which hydrolyzes using ultrapure water and obtains a prepolymer, and] The process which washes the obtained prepolymer with ultrapure water, And the manufacture approach of the high grade silicone ladder polymer characterized by having the process which is made to dissolve the prepolymer which carried out (c) washing in an organic solvent, and is heated under un-existing [of a catalyst] (claim 1), An organosilane compound is general formula (2):R7SiOR8OR9OR10 (R7). A fluorine atom, hydrogen atom, low-grade alkyl group, and alkenyl radical, an aryl group, The alkenyl radical by which the low-grade alkyl groups by which all the all [a part or] were permuted by the fluorine atom, and all the all [a part or] were permuted by the fluorine atom, All the all [a part or] are the aryl groups permuted by the fluorine atom. R8, R9, and R10 Or a hydrogen atom, a low-grade alkyl group, Or all the all [a part or] are the low-grade alkyl groups permuted by the fluorine atom. congener -- even when -- different species -- ***** -- the manufacture approach (claim 2) of the high grade silicone ladder polymer according to claim 1 which is the organotrialkoxysilane compound expressed -- An organosilane compound is general formula (3):R11SiCl3 (R11). A fluorine atom, hydrogen atom, low-grade alkyl group, and alkenyl radical, an aryl group, The alkenyl radical by which the low-grade alkyl groups by which all the all [a part or] were permuted by the fluorine atom, and all the all [a part or] were permuted by the fluorine atom, or the aryl group by which all the all [a part or] were permuted by the fluorine atom -- it is -- the manufacture approach (claim 3) of the high grade silicone ladder polymer according to claim 1 which is the ORGANO trichlorosilane compound expressed -- general formula (1):[0007 each content of whose of uranium and thorium each content of sodium, a potassium, iron, copper, lead, magnesium, manganese, and chlorine is 1 ppm or less, and is 1 or less ppb --]

[Formula 4]



[0008] the inside of a formula, and R1 and R2 -- a fluorine atom, a hydrogen atom, and a low-grade alkyl group -- An alkenyl radical, an aryl group, the low-grade alkyl group by which all the all [a part or] were permuted by the fluorine atom, The alkenyl radical by which all the all [a part or] were permuted by the fluorine atom, All the all [a part or] may be the aryl groups permuted by the fluorine atom, and different species are [it may be of the same kind, or] sufficient. Or R3, R4, R5, and R6 They are a hydrogen atom, a low-grade alkyl group, or the low-grade alkyl group by which all the all [a part or] were permuted by the fluorine atom. It is the manufacture approach of high grade silicone ladder polymer expressed. congener -- even when -- different species -- ***** -- n -- the natural number of 5-10000 -- being shown -- (a) A kind or two sorts or more of organosilane compounds are dissolved in an organic solvent. The process which hydrolyzes using ultrapure water and obtains a prepolymer, and the prepolymer (c) Obtained are dissolved in an organic solvent. The manufacture approach of the high grade silicone ladder polymer characterized by having the process heated under un-existing [of a catalyst] (claim 4), An organosilane compound is general formula (2): $R_7SiOR_8OR_9OR_{10}$ (R7). A fluorine atom, hydrogen atom, low-grade alkyl group, and alkenyl radical, an aryl group, The alkenyl radical by which the low-grade alkyl groups by which all the all [a part or] were permuted by the fluorine atom, and all the all [a part or] were permuted by the fluorine atom, All the all [a part or] are the aryl groups permuted by the fluorine atom. R8, R9, and R10 Or a hydrogen atom, a low-grade alkyl group, Or all the all [a part or] are the low-grade alkyl groups permuted by the fluorine. congener -- even when -- different species -- ***** -- the manufacture approach (claim 5) of the high grade silicone ladder polymer according to claim 4 which is the organotrialkoxysilane compound expressed -- An organosilane compound is general formula (3): $R_{11}SiCl_3$ (R11). A fluorine atom, hydrogen atom, low-grade alkyl group, and alkenyl radical, an aryl group, The alkenyl radical by which the low-grade alkyl groups by which all the all [a part or] were permuted by the fluorine atom, and all the all [a part or] were permuted by the fluorine atom, or the aryl group by which all the all [a part or] were permuted by the fluorine atom -- it is -- the manufacture approach (claim 6) of the high grade silicone ladder polymer according to claim 4 which is the ORGANO trichlorosilane compound expressed -- The high grade silicone ladder polymer furthermore (d) Obtained is used as powder. The manufacture approach of high grade silicone ladder polymer according to claim 1, 2, 3, 4, 5, or 6 of having the process refined by carrying out mixed churning with a poor solvent (claim 7), And it is concerned with the manufacture approach (claim 8) of high grade silicone ladder polymer according to claim 1, 2, 3, 4, 5, or 6 of having the process refined by letting the organic solvent solution of the high grade silicone ladder polymer (d) Obtained further pass to an impurity stripper.

[0009]

[Embodiment of the Invention] This invention is explained further below at a detail.

[0010] Each content of sodium, a potassium, iron, copper, lead, magnesium, manganese, and chlorine is 1 or less pm, and this invention is concerned with the manufacture approach of high grade silicone ladder polymer expressed with the general formula (1) each content of whose of uranium and thorium is 1 or less ppb.

[0011] R1 and R2 are the alkenyl radical by which a fluorine atom, hydrogen atom, low-grade alkyl group, and alkenyl radical, aryl groups, the low-grade alkyl groups by which all the all [a part or] were permuted by the fluorine atom, and all the all [a part or] were permuted by the fluorine atom, or the aryl group by which all the all [a part or] were permuted by the fluorine atom among a general formula (1). R1 and R2 -- congener -- even when -- different species --

***** -- every -- R1 and every -- R2 -- congener -- even when -- different species are sufficient.

[0012] As a low-grade alkyl group, a carbon number can give a PUCHIRU radical etc. to the alkyl group of 1-7, and a concrete target to a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an iso-propyl group, n-butyl, iso-butyl, t-butyl, n-pentyl radical, n-hexyl group, and n-, for example. As an alkenyl radical, a carbon number can give a vinyl group, an allyl group, 2-butenyl group, 1-pentenyl radical, 2-pentenyl radical, 3-pentenyl radical, a 1-en-n-hexyl group, a 2-en-n-hexyl group, a 3-en-n-hexyl group, a 4-en-n-hexyl group, 2-phenyl vinyl group, 3-phenyl allyl group, etc. to the alkenyl radical of 2-5, and a concrete target, for example. As an aryl group, a phenyl group etc. can be raised, for example.

[0013] As an alkyl group by which all the all [a part or] were permuted by the fluorine atom, a mono-fluoro methyl group, difluoromethyl group, a trifluoromethyl radical, a pentafluoro ethyl group, a heptafluoro propyl group, 3-trifluoro methylpropyl radical, etc. can be raised, for example. As an alkenyl radical by which all the all [a part or] were permuted by the fluorine atom, a trifluoro vinyl group, a pentafluoro allyl group, a heptafluoro propynyl radical, etc. can be raised, for example. As an aryl group by which all the all [a part or] were permuted by the fluorine atom, 4-fluoro phenyl group, 3-trifluoro methylphenyl radical, 4-trifluoro methylphenyl radical, etc. can be raised, for example.

[0014] R3, R4, R5, and R6 are a hydrogen atom, a low-grade alkyl group, or the low-grade alkyl group by which all the all [a part or] were permuted by the fluorine atom among a general formula (1). R3, R4, R5, and R6 may be of the same kind, or different species are sufficient as them. As a low-grade alkyl group, a carbon number can give a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an iso-propyl group, n-butyl, iso-butyl, t-butyl, n-pentyl radical, n-hexyl group, n-heptyl radical, etc. to the alkyl group of 1-7, and a concrete target, for example. As an alkyl group by which all the all [a part or] were permuted by the fluorine atom, a mono-fluoro methyl group, difluoromethyl group, a trifluoromethyl radical, a pentafluoro ethyl group, a heptafluoro propyl group, 3-trifluoro methylpropyl radical, etc. can be raised, for example.

[0015] the inside of a general formula (1), and n -- 5-10000 -- the natural number of 5-5000 is shown preferably.

[0016] The silicone ladder polymer expressed with a general formula (1) can dissolve a prepolymer in an organic solvent, and can be manufactured by heating under un-existing [of a catalyst]. After ultrapure water washes a prepolymer, it can be made to be able to dissolve in an organic solvent and can also manufacture by heating under un-existing [of a catalyst].

[0017] A prepolymer can have the structure where n is 5-600, in a general formula (1).

[0018] (a) Process : the manufacture silicone ladder prepolymer of a prepolymer can dissolve a kind or two sorts or more of organosilane compounds in an organic solvent, and can manufacture them by hydrolyzing using ultrapure water. It is desirable to perform hydrolysis under cooling. A silicone ladder prepolymer can be manufactured using the approach of a publication to JP,6-56998,A, JP,6-248083,A, JP,8-245792,A, JP,11-292971,A, etc.

[0019] As an organosilane compound, the organotrialkoxysilane compound expressed with general formula (2):R7SiOR8OR9OR10 can be used, for example. R7 is the alkenyl radical by which a fluorine atom, hydrogen atom, low-grade alkyl group, and alkenyl radical, aryl groups, the low-grade alkyl groups by which all the all [a part or] were permuted by the fluorine atom, and all the all [a part or] were permuted by the fluorine atom, and the aryl group by which all the all [a part or] were permuted by the fluorine atom among a general formula (2).

[0020] As a low-grade alkyl group, a carbon number can give a methyl group, an ethyl group, n-

propyl group, an iso-propyl group, n-butyl, iso-butyl, t-butyl, n-pentyl radical, n-hexyl group, n-heptyl radical, etc. to the alkyl group of 1-7, and a concrete target, for example. As an alkenyl radical, a carbon number can give a vinyl group, an allyl group, 2-butenyl group, 1-pentenyl radical, 2-pentenyl radical, 3-pentenyl radical, a 1-en-n-hexyl group, a 2-en-n-hexyl group, a 3-en-n-hexyl group, a 4-en-n-hexyl group, 2-phenyl vinyl group, 3-phenyl allyl group, etc. to the alkenyl radical of 2-5, and a concrete target, for example. As an aryl group, a phenyl group etc. can be raised, for example.

[0021] As an alkyl group by which all the all [a part or] were permuted by the fluorine atom, a mono-fluoro methyl group, difluoromethyl group, a trifluoromethyl radical, a pentafluoro ethyl group, a heptafluoro propyl group, 3-trifluoro methylpropyl radical, etc. can be raised, for example. As an alkenyl radical by which all the all [a part or] were permuted by the fluorine atom, a trifluoro vinyl group, a pentafluoro allyl group, a heptafluoro propynyl radical, etc. can be raised, for example. As an aryl group by which all the all [a part or] were permuted by the fluorine atom, 4-fluoro phenyl group, 3-trifluoro methylphenyl radical, 4-trifluoro methylphenyl radical, etc. can be raised, for example.

[0022] R8, R9, and R10 are a hydrogen atom, a low-grade alkyl group, or the low-grade alkyl group by which all the all [a part or] were permuted by the fluorine atom among a general formula (2). R8, R9, and R10 may be of the same kind, or different species are sufficient as them.

[0023] As a low-grade alkyl group, a carbon number can give a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an iso-propyl group, n-butyl, iso-butyl, t-butyl, n-pentyl radical, n-hexyl group, n-heptyl radical, etc. to the alkyl group of 1-7, and a concrete target, for example. As an alkyl group by which all the all [a part or] were permuted by the fluorine atom, a mono-fluoro methyl group, difluoromethyl group, a trifluoromethyl radical, a pentafluoro ethyl group, a heptafluoro propyl group, 3-trifluoro methylpropyl radical, etc. can be raised, for example.

[0024] As for the organotrialkoxysilane compound expressed with a general formula (2), it is desirable to use what was beforehand distilled and refined in the nitrogen air current under reduced pressure.

[0025] As an organotrialkoxysilane compound expressed with a general formula (2) For example, fluoro trimethoxysilane, fluoro triethoxysilane, A fluoro tripropoxy silane, trifluoromethyl trimethoxysilane, Trifluoromethyl triethoxysilane, a trifluoromethyl tripropoxy silane, 3-trifluoromethyl propyltrimethoxysilane, 3-trifluoro methylpropyl triethoxysilane, 3-trifluoromethyl propyl tripropoxy silane, 3-trifluoromethyl phenyltrimethoxysilane, 3-trifluoromethyl phenyltriethoxysilane, 3-trifluoromethyl phenyl tripropoxy silane, Phenyltrimethoxysilane, phenyltriethoxysilane, a phenyl tripropoxy silane, 2-phenyl vinyltrimetoxysilane, 2-phenyl vinyltriethoxysilane, 2-phenyl vinyl tripropoxy silane, 3-phenyl allyl compound trimethoxysilane, 3-phenyl allyl compound triethoxysilane, 3-phenyl allyl compound tripropoxy silane, Trimethoxysilane, triethoxysilane, a tripropoxy silane, Vinyltrimetoxysilane, vinyltriethoxysilane, a vinyl tripropoxy silane, Allyl compound trimethoxysilane, allyl compound triethoxysilane, an allyl compound tripropoxy silane, Methyl trimetoxysilane, methyl triethoxysilane, a methyl tripropoxy silane, Although ethyltrimethoxysilane, ethyltriethoxysilane, an ethyl tripropoxy silane, n-propyltrimethoxysilane, n-propyl triethoxysilane, n-propyl tripropoxy silane, etc. are raised, they are not these things limited to seeing.

[0026] As an organosilane compound, the trichlorosilane compound expressed with general formula (3):R11SiCl₃ can be used, for example. R11 shows the alkenyl radical by which a fluorine atom, hydrogen atom, low-grade alkyl group, and alkenyl radical, aryl groups, the low-grade alkyl

groups by which all the all [a part or] were permuted by the fluorine atom, and all the all [a part or] were permuted by the fluorine atom, or the aryl group by which all the all [a part or] were permuted by the fluorine atom among a general formula (3).

[0027] As a low-grade alkyl group, a carbon number can give a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an iso-propyl group, n-butyl, iso-butyl, t-butyl, n-pentyl radical, n-hexyl group, n-heptyl radical, etc. to the alkyl group of 1-7, and a concrete target, for example. As an alkenyl radical, a carbon number can give a vinyl group, an allyl group, 2-butenyl group, 1-pentenyl radical, 2-pentenyl radical, 3-pentenyl radical, a 1-en-n-hexyl group, a 2-en-n-hexyl group, a 3-en-n-hexyl group, a 4-en-n-hexyl group, 2-phenyl vinyl group, 3-phenyl allyl group, etc. to the alkenyl radical of 2-5, and a concrete target, for example. As an aryl group, a phenyl group etc. can be raised, for example.

[0028] As an alkyl group by which all the all [a part or] were permuted by the fluorine atom, a mono-fluoro methyl group, difluoromethyl group, a trifluoromethyl radical, a pentafluoro ethyl group, a heptafluoro propyl group, 3-trifluoro methylpropyl radical, etc. can be raised, for example. As an alkenyl radical by which all the all [a part or] were permuted by the fluorine atom, a trifluoro vinyl group, a pentafluoro allyl group, a heptafluoro propynyl radical, etc. can be raised, for example. As an aryl group by which all the all [a part or] were permuted by the fluorine atom, 4-fluoro phenyl group, 3-trifluoro methylphenyl radical, 4-trifluoro methylphenyl radical, etc. can be raised, for example.

[0029] As for the trichlorosilane compound expressed with a general formula (3), it is desirable to use what was beforehand distilled and refined in the nitrogen air current under reduced pressure. Since it hydrolyzes easily and the trichlorosilane compound expressed with the refined general formula (3) generates a hydrogen chloride with the moisture in air, it is desirable to deal with it, as it does not put into the air containing moisture.

[0030] As an organotrialkoxysilane compound expressed with a general formula (3) For example, fluoro trichlorosilane, trifluoromethyl trichlorosilane, 3-trifluoro methylpropyl trichlorosilane, 3-trifluoro methylphenyl trichlorosilane, Phenyl trichlorosilane, 2-phenyl vinyl trichlorosilane, Although 3-phenyl allyltrichlorosilane, trimethoxysilane, trichlorosilane, vinyl trichlorosilane, allyltrichlorosilane, methyltrichlorosilane, ethyl trichlorosilane, n-propyl trichlorosilane, etc. are raised They are not these things limited to seeing.

[0031] First, an organosilane compound is dissolved in an organic solvent. As an organic solvent in which an organosilane compound is dissolved, the organic solvent of the non-drainage system which the hydrolyzate of an organosilane compound dissolves can be used. As an organic solvent in which an organosilane compound is dissolved, alcohol, such as ester, such as aromatic hydrocarbon, such as the ether, such as ketones, such as methyl isobutyl ketone and a methyl ethyl ketone, diethylether, and isopropyl ether, a xylene, toluene, and benzene, methyl acetate, ethyl acetate, and butyl acetate, methyl alcohol, ethyl alcohol, propyl alcohol, and butyl alcohol, etc. can be raised, for example. As an organic solvent in which an organosilane compound is dissolved, the high grade chemical for electronic industry (EL grade) is desirable. An organic solvent is independent in one sort, or two or more sorts can be mixed and used for it.

[0032] The organosilane compound which dissolved in the organic solvent next is hydrolyzed using ultrapure water. It is desirable to perform hydrolysis of an organosilane compound under cooling. 40 degrees C [-30 degrees C -] of hydrolysis can be preferably made into -20 degrees C - 30 degrees C, for example. The ultrapure water dropped when the temperature of hydrolysis was low solidifies, there is an inclination for hydrolysis not to advance effectively, if

high, a reaction will become uneven and the obtained compound will tend to become insoluble to an organic solvent.

[0033] An organosilane compound can be hydrolyzed by dropping the ultrapure water containing ultrapure water or a hydrogen chloride at the organic solvent solution of an organosilane compound. It is effective in case the compound expressed especially with a general formula (2) is hydrolyzed. As ultrapure water, the specific resistance except an impurity can use the pure water of 16 or more M omega-cm as much as possible. The pure water which contains the hydrogen chloride (EL grade) of the 0.01–0.23–mol section to the one mol section of organosilane compounds as ultrapure water containing the hydrogen chloride which can be used for hydrolysis of an organosilane compound can be used. After ultrapure water finishes being dropped, in order to complete a hydrolysis reaction, it is desirable to continue churning for further 1 to 5 hours.

[0034] Reaction mixture divides after reaction termination into two-layer [of an organic solvent layer and a water layer]. For example, the organic solvent layer containing a prepolymer is recoverable by removing a lower layer water layer using a separating funnel etc.

[0035] A prepolymer is recoverable in the condition of having dissolved in the organic solvent, and distills off a solvent and can collect them as liquefied or powder.

[0036] (b) Process : the organic solvent layer (prepolymer) by which washing recovery of the prepolymer was carried out can be washed using ultrapure water if needed. After reaction termination, when performing washing, this invention is not limited by this washing approach, and can adopt well-known various approaches.

[0037] For example, after mixing with the ultrapure water of 100 to 500 part by volume preferably and agitating or shaking 50 to 1000 part by volume as opposed to organic solvent layer 100 part by volume, a prepolymer can be washed by the approach of taking out an organic solvent layer (prepolymer). When adopting this washing approach, the chlorine ions including the sodium ion in a prepolymer and potassium ion generated so much can be easily removed by repeating actuation of this washing 3 times or more, and performing it. The prepolymer obtained has ladder mold structure and it is considered to be because for an impurity not to be easily incorporated by intramolecular that these impurities are removed.

[0038] (c) Process : the silicone ladder polymer of this invention can be manufactured by making it dissolve in an organic solvent and heating the dehydration condensation prepolymer of a prepolymer. In this invention, silicone ladder polymer is manufactured by heating under un-existing [of the catalyst used with the conventional technique]. As a catalyst used with the conventional technique, hydroxides, such as a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, and cesium hydroxide, etc. can be given to a nucleophilic reagent and a concrete target, for example.

[0039] When this invention person experimented, and the thin film formed by the silicone ladder polymer compounded by the conventional manufacture approach was heated, there was a case where white smoke arose, but even if it heated the thin film formed by the silicone ladder polymer compounded by the manufacture approach of this invention, it did not produce white smoke. Therefore, according to this invention, in a semi-conductor process, the large improvement in dependability is expectable.

[0040] After hydrolysis reaction termination, when not performing washing ((b) process) of a prepolymer, after removing a water layer and distilling off a solvent, it can be made to be able to dissolve in an organic solvent further, and can heat. After hydrolysis reaction termination, when performing washing ((b) process) of a prepolymer, it can be made to be able to dissolve in an organic solvent and liquefied or the prepolymer collected as powder can be heated. The organic

solvent in which the prepolymer was dissolved can be moved and heated in the flask made from quartz glass equipped with for example, the rabble made of a fluororesin, the reflux condenser, and the Dean Stark trap.

[0041] As an organic solvent in which a prepolymer is dissolved, alcohol, such as ester, such as aromatic hydrocarbon, such as the ether, such as ketones, such as methyl isobutyl ketone and a methyl ethyl ketone, diethylether, and isopropyl ether, a xylene, toluene, and benzene, methyl acetate, ethyl acetate, and butyl acetate, methyl alcohol, ethyl alcohol, propyl alcohol, and butyl alcohol, etc. is raised, for example. As an organic solvent in which a prepolymer is dissolved, the high grade chemical for electronic industry (EL grade) is desirable. An organic solvent is independent in one sort, or can mix and use two or more sorts.

[0042] As for whenever [stoving temperature], it is desirable to consider as 40–200 degrees C, and it is [that what is necessary is just 40 degrees C or more] more desirable to consider as 50–150 degrees C. A dehydration condensation reaction may not advance that whenever [stoving temperature] is less than 40 degrees C, and if whenever [stoving temperature] is high, a reaction will become uneven and the obtained compound will tend to become insoluble to an organic solvent.

[0043] Even if it carries out a long duration reaction, as for heating time, it is desirable that it is 0.5 – 20 hours from the point that molecular weight may seldom become large but stereoregularity may collapse rather, and it is [that what is necessary is just 0.5 hours or more] more desirable that it is 1 – 10 hours. Similarly a dehydration condensation reaction may not advance that it is less than 0.5 hours. The silicone ladder polymer polymerization degree (n) is indicated to be in this way by said general formula (1) which are 5–10000 is obtained. The polymerization degree (n) of the silicone ladder polymer obtained by choosing suitably the temperature and time amount of the class of solvent, the amount used, and a condensation reaction can be adjusted.

[0044] (d) Process : when the impurity contains with the minute amount in the purification silicone ladder polymer of silicone ladder polymer, it can refine by the following approaches. First, the solid is dried when silicone ladder polymer is recoverable as a solid. Moreover, silicone ladder polymer unrecoverable as a solid distills off all the all [some or], they are gradually dropped at a poor solvent, are deposited as a solid, and it carries out them a ** exception, and dries the solid.

[0045] Next a mortar etc. is used, a solid is ground and it is made powder. As grinding equipment, if a solid can be ground, it can use without a limit especially. The silicone ladder polymer used as powder next is added and agitated to a poor solvent. Solids are collected after it and it is made to dry. A solid is ground using a mortar etc. and actuation added and agitated to a poor solvent is performed once or more. Purity can be made good by making [many] the count of this actuation.

[0046] Moreover, silicone ladder polymer can be refined by the approach of using for example, an impurity stripper. When the silicone ladder polymer expressed with a general formula (1) is dissolving in the organic solvent completely, silicone ladder polymer can be refined by letting the organic solvent solution pass to an impurity stripper. As an impurity stripper, an ion exchanger can be used, for example. Purity can be made good by making [many] the count of this actuation. Silicone ladder polymer is recoverable by distilling off an organic solvent after it.

[0047] Moreover, an ion exchanger may be made to mix into the organic solvent solution of a silicone ladder prepolymer, and an impurity may be removed by stirring. This process can be performed after the time of heating, or heating, after considering after neutralization or as the

organic solvent solution after neutralization. Furthermore, any process may be used together how many times among the four above-mentioned process.

[0048] If silicone ladder polymer is analyzed by infrared spectroscopy, the absorption peak by which this polymer belongs to the unsymmetrical stretching vibration of Si-O-Si which shows that it has ladder mold structure will be observed by 1135cm^{-1} and 1045cm^{-1} . It can check that the polymer obtained is silicone ladder polymer by these absorption peaks.

[0049]

[Example] Although the manufacture approach of the high grade silicone ladder polymer of this invention is further explained to a detail based on an example, this invention is not limited only to this example.

[0050] The organosilane compound (various alkoxysilane and trichlorosilanes) shown in the examples 1-4 (a) operation sheet 1 was distilled under the reduced pressure nitrogen air current. The solution blended with the loadings which show the organic solvent of an organosilane compound and EL grade in Table 1 was moved to 4 opening flask of 2L which attached the tap funnel, the thermometer, and the rabble, and it cooled to the temperature (hydrolysis temperature) shown in Table 1. The ultrapure water of the amount shown in Table 1 under cooling and churning was dropped gradually. Generation of heat at this time performed this dropping over 0.5 - 2 hours not much violently. Churning was continued after dropping termination for 2 hours, and the hydrolysis reaction was completed.

[0051] (c) The prepolymer solution with which ** was obtained was gently moved and put on the separating funnel, and it was made to separate into two-layer. The lower layer water layer was removed and the organic layers containing a prepolymer were collected. The prepolymer was dissolved in the organic solvent shown in Table 1 after it, and it heated.

[0052] (d) After having added the refined tetrahydrofuran, fully agitating and considering as a solution so that an organic solvent may be distilled off and a polymer quantitative formula may serve as concentration shown in Table 2 after cooling radiationally the process predetermined reaction solution which carried out time amount heating, it was dropped at the poor solvent of an amount 10 times, and the settlings of silicone ladder polymer were collected. Silicone ladder polymer was used as powder with the mortar, and it agitated by next adding to a poor solvent. The solids of silicone ladder polymer were collected after it. This actuation was repeated twice and silicone ladder polymer was obtained.

[0053] The organosilane compound (various alkoxysilane and trichlorosilanes) shown in the examples 5-8 (a) operation sheet 1 was distilled under the reduced pressure nitrogen air current. The solution blended with the loadings which show the organic solvent of an organosilane compound and EL grade in Table 1 was moved to 4 opening flask of 2L which attached the tap funnel, the thermometer, and the rabble, and it cooled to the temperature (hydrolysis temperature) shown in Table 1. The ultrapure water of the amount shown in Table 1 under cooling and churning was dropped gradually. Generation of heat at this time performed this dropping over 0.5 - 2 hours not much violently. Churning was continued after dropping termination for 2 hours, and the hydrolysis reaction was completed.

[0054] (c) The prepolymer solution with which ** was obtained was gently moved and put on the separating funnel, and it was made to separate into two-layer. The lower layer water layer was removed and the organic layers containing a prepolymer were collected. The prepolymer was dissolved in the organic solvent shown in Table 1 after it, and it heated.

[0055] (d) It let it pass to the ion exchanger after cooling radiationally the process predetermined reaction solution (organic solvent solution of silicone ladder polymer) which

carried out time amount heating. This actuation was repeated twice and silicone ladder polymer was obtained.

[0056] After repeating the actuation which adds the ultrapure water of this organic layer and this volume, and shakes and washes it in the organic layer containing the prepolymer which removed and collected the lower layer water layers of the prepolymer solution made to divide into 9-122 layers of examples 5 times ((b) process), the prepolymer was dissolved in the organic solvent shown in Table 1, and silicone ladder polymer obtained as having heated and also being the same as that of examples 1-4.

[0057] After repeating the actuation which adds the ultrapure water of this organic layer and this volume, and shakes and washes it in the organic layer containing the prepolymer which removed and collected the lower layer water layers of the prepolymer solution made to divide into 13-162 layers of examples 5 times ((b) process), the prepolymer was dissolved in the organic solvent shown in Table 1, and silicone ladder polymer obtained as having heated and also being the same as that of examples 5-8.

[0058]

[Table 1]

表 1

実施 例 番号	有機溶媒		オルガノシラン化合物			加水分解条件			加熱条件		
	種類	量 (ml)	種類(a)	種類(b)	量 (g) (a)/(b)	温度 (°C)	超純水 (ml)	塩化水素 モル比	有機溶媒の種類	温度 (°C)	時間 (時)
1	キシレン	950	フルオロトリエトキシシラン	トリエトキシシラン	30/70	-10	150	0.01	酢酸ブチル	112	5
2	メチルイソブチルケトン	1250	トリエトキシシラン	ヒニルトリエトキシシラン	50/100	15	120	0.02	メチルイソブチルケトン	116	2
3	ベンゼン	1050	トリクロロシラン	フェニルトリクロロシラン	100/100	10	180	0	キシレン	130	3
4	メチルイソブチルケトン	800	ヒニルトリクロロシラン	ヒニルトリクロロシラン	75/75	0	160	0	メチルイソブチルケトン	116	5
5	メチルイソブチルケトン	800	メチルトリエトキシシラン	メチルトリエトキシシラン	85/85	20	180	0.08	メチルイソブチルケトン	116	10
6	ジエチルエーテル	1250	3-トリフルオロメチルプロ ピルトリエトキシシラン	フルオロトリエトキシシラン	120/60	-10	200	0.23	酢酸エチル	77	5
7	トルエン	800	ヒニルトリクロロシラン	トリクロロシラン	100/30	0	150	0	メチルイソブチルケトン	116	8
8	キシレン	900	3-トリフルオロメチルフェ ニルトリクロロシラン	エチルトリクロロシラン	50/50	10	200	0	キシレン	130	8
9	トルエン	950	トリエトキシシラン		100/0	15	150	0.08	メチルイソブチルケトン	116	10
10	キシレン	1050	ヒニルトリエトキシシラン	メチルトリエトキシシラン	75/75	10	140	0.1	キシレン	135	5
11	メチルイソブチルケトン	1200	メチルトリクロロシラン	ヒニルトリクロロシラン	100/50	0	150	0	メチルイソブチルケトン	116	8
12	メチルイソブチルケトン	1250	ヒニルトリクロロシラン	フェニルトリクロロシラン	50/50	-10	100	0	トルエン	110	8
13	メチルイソブチルケトン	900	メチルトリエトキシシラン	フルオロトリエトキシシラン	25/75	0	180	0.12	メチルイソブチルケトン	116	10
14	ジエチルエーテル	1000	3-トリフルオロメチルプロ ピルトリエトキシシラン	メチルトリエトキシシラン	100/100	-20	150	0.23	酢酸エチル	77	2
15	トルエン	900	メチルトリクロロシラン	トリクロロシラン	50/50	0	140	0	メチルイソブチルケトン	116	5
16	キシレン	800	ヒニルトリクロロシラン	エチルトリクロロシラン	75/25	5	200	0	キシレン	135	5

[0059] the structure of each silicone ladder polymer obtained in the <identification> examples 1-16 -- infrared spectroscopy (the Jasco Corp. make --) lot number: -- when FT/IR-111 mold investigated, the double peak of siloxane association with the 1100cm⁻¹ neighborhood was seen (journal OBU polymer science (1963 annual publications) --) 83 pages of C-1 thing for which each of these polymers has the structure expressed with a general formula (1) were checked from things.

[0060] the weight average molecular weight of the silicone ladder polymer obtained in the <evaluation> examples 1-16 -- gel permeation chromatography (the Jasco Corp. make --) It measures by TRI-ROTAR-. Each concentration of sodium ion, potassium ion, iron ion, a copper ion, and lead ion Lot number : with atomic-absorption-analysis equipment (the Shimadzu Corp. make, lot number:IC-500) Chlorine ion concentration was analyzed by the ion chromatography

analysis apparatus (horizontal Kahoku a dragon the product made from Electrical machinery, lot number:IC- 500), and the spectrophotofluorometer (the Hitachi, Ltd. make, lot number:MPF-4) analyzed each concentration of the uranium of a radioactive element, and thorium.

[0061] Each content of the weight average molecular weight of the obtained silicone ladder polymer and sodium, a potassium, and chlorine is shown in Table 2. Each of each contents of the iron of the obtained silicone ladder polymer, copper, lead, magnesium, and manganese was 0.8 ppm or less, and each of each contents of uranium and thorium was 1 or less ppb. This result shows that the obtained silicone ladder polymer is a high grade.

[0062] When the high grade silicone ladder polymer dissolved in the high grade silicone ladder polymer and the anisole which were obtained was saved at 25 degrees C, one-year or more viscosity was fixed.

[0063] When applying and carrying out heat curing of the anisole solution of the obtained high grade silicone ladder polymer to Si substrate, the good film was obtained without producing a pinhole.

[0064]

[Table 2]

表 2

実施例 番号	含有量(重量%)	重量平均分子量	不純物含有量(ppm)		
			Na	K	Cl
1	8	35000	0.95	0.85	0.85
2	10	25600	0.89	0.86	0.82
3	12	12900	0.68	0.79	0.91
4	10	50000	0.79	0.74	0.92
5	—	21000	0.84	0.76	0.79
6	—	31200	0.9	0.95	0.77
7	—	20000	0.81	0.92	0.74
8	—	9500	0.79	0.69	0.94
9	10	61200	0.75	0.77	0.85
10	11	53100	0.81	0.75	0.86
11	8	42500	0.88	0.82	0.79
12	10	10500	0.69	0.86	0.73
13	—	39600	0.91	0.89	0.78
14	—	12000	0.85	0.82	0.86
15	—	75100	0.84	0.81	0.84
16	—	20200	0.77	0.93	0.82

[0065] The organosilane compound (various trialkoxysilane trichlorosilanes) which it considers as the loadings and hydrolysis temperature which are shown in one to example of comparison 4 table 3, and also is shown in Table 3 like examples 1-16 was hydrolyzed. In the examples 1 and 3 of a comparison, hydrolysis temperature solidified the ultrapure water low and dropped with - 50 degrees C, and a hydrolysis reaction did not advance, but molecular weight was very small. Moreover, in the examples 2 and 4 of a comparison, as highly [hydrolysis temperature] as 70 degrees C, since reaction concentration was high, gelation took place in the middle of the reaction.

[0066]

[Table 3]

表 3

比較例	有機溶媒		オルガノシラン化合物			加水分解条件		
	種 類	量 (ml)	種 類(a)	種 類(b)	量 (g) (a) / (b)	温度 (°C)	超純水 (ml)	塩化水素 モル比
1	メチルイソブチルケトン	900	トリエトキシシラン	フルオロトリエトキシシラン	100 / 50	-55	200	0.15
2	キシレン	100	フルオロトリエトキシシラン	ビニルトリエトキシシラン	100 / 100	70	180	0.1
3	メチルイソブチルケトン	850	メチルトリクロロシラン	トリクロロシラン	75 / 25	-55	220	0
4	ジエチルエーテル	150	ビニルトリクロロシラン	トリクロロシラン	100 / 50	70	180	0

[0067]

[Effect of the Invention] According to the manufacture approach (claims 1 and 4) of the silicone ladder polymer of this invention, the silicone ladder polymer which can manufacture the silicone ladder polymer of a high grade easily extremely, and is obtained is good in viscosity stability, and from the ability of the good film to be formed on Si substrate, it can be used suitable for the surface protective coat of a semi-conductor, an interlayer insulation film, etc., therefore can contribute to the improvement in dependability of a semiconductor device.

[0068] According to the manufacture approach (claims 2, 3, 5, and 6) of the silicone ladder polymer of this invention, the good high grade silicone ladder polymer of stereoregularity can be obtained.

[0069] According to the manufacture approach (claims 7 and 8) of the silicone ladder polymer of this invention, the silicone ladder polymer of a high grade can be manufactured especially easily and simply extremely.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-288267

(P2001-288267A)

(43) 公開日 平成13年10月16日 (2001. 10. 16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 8 G 77/06		C 0 8 G 77/06	4 J 0 3 5
	77/24	77/24	5 F 0 5 8
H 0 1 L 21/312		H 0 1 L 21/312	C
	21/316	21/316	G

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2000-102716(P2000-102716)	(71) 出願人	000006013 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号
(22) 出願日	平成12年4月4日 (2000. 4. 4)	(72) 発明者	山本 茂之 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三 菱電機株式会社内
		(72) 発明者	保田 直紀 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三 菱電機株式会社内
		(74) 代理人	100065226 弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 高純度シリコンラダーポリマーの製造方法

(57) 【要約】

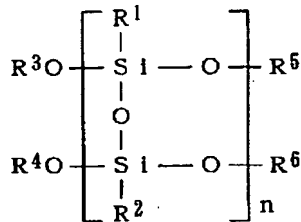
【課題】 半導体の表面保護膜、層間絶縁膜などに好適に使用することができる高純度シリコンラダーポリマーを簡易に製造する。

【解決手段】 オルガノシラン化合物を有機溶媒に溶解させて、超純水を用いて加水分解して得たプレポリマーを、必要に応じて超純水により洗浄したのち、有機溶媒に溶解させて、触媒の不存在下で加熱する。

【特許請求の範囲】

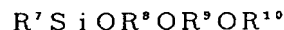
【請求項1】 ナトリウム、カリウム、鉄、銅、鉛、マグネシウム、マンガンおよび塩素の各含有量が1ppm以下であり、ウランおよびトリウム各含有量が1ppb以下である一般式(1)：

【化1】



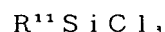
(式中、R¹およびR²は、フッ素原子、水素原子、低級アルキル基、アルケニル基、アリール基、水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換された低級アルキル基、水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換されたアルケニル基、または、水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換されたアリール基であって、同種でも異種でもよく、R³、R⁴、R⁵およびR⁶は、水素原子、低級アルキル基、または、水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換された低級アルキル基であって、同種でも異種でもよく、nは5～10000の自然数を示す)で表わされる高純度シリコンラダーポリマーの製造方法であって、(a)一種または二種以上のオルガノシラン化合物を有機溶媒に溶解させて、超純水を用いて加水分解してプレポリマーを得る工程、(b)得られたプレポリマーを超純水により洗浄する工程、および(c)洗浄したプレポリマーを有機溶媒に溶解させて、触媒の不存在下で加熱する工程を有することを特徴とする高純度シリコンラダーポリマーの製造方法。

【請求項2】 オルガノシラン化合物が、一般式(2)：



(R⁷は、フッ素原子、水素原子、低級アルキル基、アルケニル基、アリール基、水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換された低級アルキル基、水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換されたアルケニル基、または、水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換されたアリール基であり、R⁸、R⁹およびR¹⁰は、水素原子、低級アルキル基、または、水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換された低級アルキル基であって、同種でも異種でもよい)で表わされるオルガノトリアルコキシシラン化合物である請求項1記載の高純度シリコンラダーポリマーの製造方法。

【請求項3】 オルガノシラン化合物が、一般式(3)：

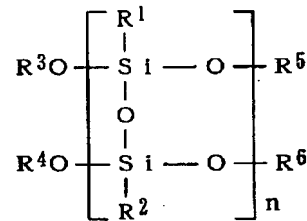


(R¹¹は、フッ素原子、水素原子、低級アルキル基、アルケニル基、アリール基、水素原子の一部もしくは全て

がフッ素原子に置換された低級アルキル基、水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換されたアルケニル基、または、水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換されたアリール基である)で表わされるオルガノトリクロロシラン化合物である請求項1記載の高純度シリコンラダーポリマーの製造方法。

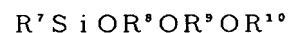
【請求項4】 ナトリウム、カリウム、鉄、銅、鉛、マグネシウム、マンガンおよび塩素の各含有量が1ppm以下であり、ウランおよびトリウム各含有量が1ppb以下である一般式(1)：

【化2】



(式中、R¹およびR²は、フッ素原子、水素原子、低級アルキル基、アルケニル基、アリール基、水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換された低級アルキル基、水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換されたアルケニル基、または、水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換されたアリール基であって、同種でも異種でもよく、R³、R⁴、R⁵およびR⁶は、水素原子、低級アルキル基、または、水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換された低級アルキル基であって、同種でも異種でもよく、nは5～10000の自然数を示す)で表わされる高純度シリコンラダーポリマーの製造方法であって、(a)一種または二種以上のオルガノシラン化合物を有機溶媒に溶解させて、超純水を用いて加水分解してプレポリマーを得る工程、および(c)プレポリマーを有機溶媒に溶解させて、触媒の不存在下で加熱する工程を有することを特徴とする高純度シリコンラダーポリマーの製造方法。

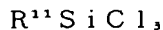
【請求項5】 オルガノシラン化合物が、一般式(2)：



(R⁷は、フッ素原子、水素原子、低級アルキル基、アルケニル基、アリール基、水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換された低級アルキル基、水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換されたアルケニル基、または、水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換されたアリール基であり、R⁸、R⁹およびR¹⁰は、水素原子、低級アルキル基、または、水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換された低級アルキル基であって、同種でも異種でもよい)で表わされるオルガノトリアルコキシシラン化合物である請求項4記載の高純度シリコンラダーポリマーの製造方法。

【請求項6】 オルガノシラン化合物が、一般式

(3) :



(R^{11} は、フッ素原子、水素原子、低級アルキル基、アルケニル基、アリール基、水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換された低級アルキル基、水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換されたアルケニル基、または、水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換されたアリール基である)で表されるオルガノトリクロシラン化合物である請求項4記載の高純度シリコーンラダーポリマーの製造方法。

【請求項7】 さらに(d)得られた高純度シリコーンラダーポリマーを粉末にし、貧溶媒と混合攪拌する工程を有する請求項1、2、3、4、5または6記載の高純度シリコーンラダーポリマーの製造方法。

【請求項8】 さらに(d)得られた高純度シリコーンラダーポリマーの有機溶媒溶液を不純物除去装置に通すことによって精製する工程を有する請求項1、2、3、4、5または6記載の高純度シリコーンラダーポリマーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高純度シリコーンラダーポリマーの製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、半導体などの保護膜、層間絶縁膜などとして好適に使用し得る高純度シリコーンラダーポリマーの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、シリコーンラダーポリマーは、この分子構造に起因して耐熱性、電気絶縁性、耐薬品性に優れており、電子部品あるいは半導体装置などの保護膜、層間絶縁膜用材料として用いられている。このシリコーンラダーポリマーの従来の製造方法は、文献(特開昭60-124943号公報)に提案されている。従来の製造方法では、まず有機溶媒溶液中でトリエトキシランを加水分解し、そののち減圧下で重合させ、ジメチルクロロシランで末端を修飾し、有機溶媒で精製してシリコーンラダーポリマーを得る。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記のような従来の製造方法によりシリコーンラダーポリマーが得られたとしても、製造されたシリコーンラダーポリマーには、多量の不純物や副生成物が含まれている。これは、末端修飾後の精製が不十分であったり、加水分解後の反応を35℃という高温で行うなど不純物や副生成物が除去されにくい条件で製造されたことによるものである。また製造されたシリコーンラダーポリマーの分子量は10万以下にとどまり、厚膜形成は困難であった。

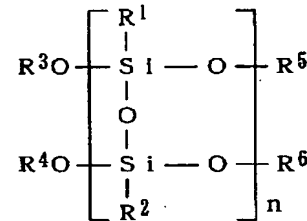
【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、ナトリウム、

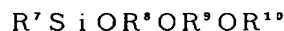
カリウム、鉄、銅、鉛、マグネシウム、マンガンおよび塩素の各含有量が1ppm以下であり、ウランおよびトリウムの各含有量が1ppb以下である一般式(1) :

【0005】

【化3】



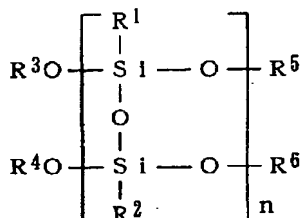
【0006】(式中、 R^1 および R^2 は、フッ素原子、水素原子、低級アルキル基、アルケニル基、アリール基、水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換された低級アルキル基、水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換されたアルケニル基、または、水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換されたアリール基であって、同種でも異種でもよく、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、水素原子、低級アルキル基、または、水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換された低級アルキル基であって、同種でも異種でもよく、 n は5~10000の自然数を示す)で表される高純度シリコーンラダーポリマーの製造方法であって、(a)一種または二種以上のオルガノシラン化合物を有機溶媒に溶解させて、超純水を用いて加水分解してプレポリマーを得る工程、(b)得られたプレポリマーを超純水により洗浄する工程、および(c)洗浄したプレポリマーを有機溶媒に溶解させて、触媒の不存在下で加熱する工程を有することを特徴とする高純度シリコーンラダーポリマーの製造方法(請求項1)、オルガノシラン化合物が、一般式(2) :



(R^7 は、フッ素原子、水素原子、低級アルキル基、アルケニル基、アリール基、水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換された低級アルキル基、水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換されたアルケニル基、または、水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換されたアリール基であり、 R^8 、 R^9 および R^{10} は、水素原子、低級アルキル基、または、水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換された低級アルキル基であって、同種でも異種でもよい)で表されるオルガノトリアルコキシシラン化合物である請求項1記載の高純度シリコーンラダーポリマーの製造方法(請求項2)、オルガノシラン化合物が、一般式(3) :

$R^{11}SiCl_3$ 、
(R^{11} は、フッ素原子、水素原子、低級アルキル基、アルケニル基、アリール基、水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換された低級アルキル基、水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換されたアルケニル

【化4】

R¹¹ S i C l₃

【0013】水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換されたアルキル基としては、たとえば、モノフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチ

50

ル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、3-トリフルオロメチルプロピル基などをあげることができる。水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換されたアルケニル基としては、たとえば、トリフルオロビニル基、ペンタフルオロアリル基、ヘプタフルオロプロピニル基などをあげることができる。水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換されたアリール基としては、たとえば、4-フルオロフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基などをあげることができる。

【0014】一般式(1)中、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、水素原子、低級アルキル基、または、水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換された低級アルキル基である。 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、同種でも異種でもよい。低級アルキル基としては、たとえば、炭素数が1~7のアルキル基、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基などをあげることができる。水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換されたアルキル基としては、たとえば、モノフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、3-トリフルオロメチルプロピル基などをあげることができる。

【0015】一般式(1)中、*n*は5~10000、好ましくは5~5000の自然数を示す。

【0016】一般式(1)で表わされるシリコーンラダーポリマーは、ブレポリマーを有機溶媒に溶解させて、触媒の不存在下で加熱することによって製造することができる。ブレポリマーを超純水により洗浄したのち、有機溶媒に溶解させて、触媒の不存在下で加熱することによって製造することもできる。

【0017】ブレポリマーは、たとえば、一般式(1)において*n*が5~600である構造を有することができる。

【0018】(a)工程：ブレポリマーの製造

シリコーンラダーブレポリマーは、一種または二種以上のオルガノシラン化合物を有機溶媒に溶解して、超純水を用いて加水分解することによって製造することができる。加水分解は冷却下で行なうことが好ましい。シリコーンラダーブレポリマーは、たとえば、特開平6-56998号公報、特開平6-248083号公報、特開平8-245792号公報および特開平11-292971号公報などに記載の方法を用いて製造することができる。

【0019】オルガノシラン化合物としては、たとえば、一般式(2)： $R^7SiOR^8OR^9OR^{10}$ で表わされるオルガノトリアルコキシシラン化合物を用いることができる。一般式(2)中、 R^7 は、フッ素原子、水素

原子、低級アルキル基、アルケニル基、アリール基、水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換された低級アルキル基、水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換されたアルケニル基、水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換されたアリール基である。

【0020】低級アルキル基としては、たとえば、炭素数が1~7のアルキル基、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基などをあげることができる。アルケニル基としては、たとえば、炭素数が2~5のアルケニル基、具体的には、ビニル基、アリル基、2-ブテニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、1-エン-*n*-ヘキシル基、2-エン-*n*-ヘキシル基、3-エン-*n*-ヘキシル基、4-エン-*n*-ヘキシル基、2-フェニルビニル基、3-フェニルアリル基などをあげることができる。アリール基としては、たとえば、フェニル基などをあげることができる。

【0021】水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換されたアルキル基としては、たとえば、モノフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、3-トリフルオロメチルプロピル基などをあげることができる。水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換されたアルケニル基としては、たとえば、トリフルオロビニル基、ペンタフルオロアリル基、ヘプタフルオロプロピニル基などをあげることができる。水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換されたアリール基としては、たとえば、4-フルオロフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基などをあげることができる。

【0022】一般式(2)中、 R^8 、 R^9 および R^{10} は、水素原子、低級アルキル基、または、水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換された低級アルキル基である。 R^8 、 R^9 および R^{10} は、同種でも異種でもよい。

【0023】低級アルキル基としては、たとえば、炭素数が1~7のアルキル基、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基などをあげることができる。水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換されたアルキル基としては、たとえば、モノフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、3-トリフルオロメチルプロピル基などをあげることができる。

【0024】一般式(2)で表わされるオルガノトリアルコキシシラン化合物は、あらかじめ減圧下で窒素気流中で蒸留して精製したものをを用いることが好ましい。

【0025】一般式(2)で表わされるオルガノトリアルコキシシラン化合物としては、たとえば、フルオロトリメトキシシラン、フルオロトリエトキシシラン、フルオロトリプロポキシシラン、トリフルオロメチルトリメトキシシラン、トリフルオロメチルトリエトキシシラン、トリフルオロメチルトリプロポキシシラン、3-トリフルオロメチルプロピルトリメトキシシラン、3-トリフルオロメチルプロピルトリエトキシシラン、3-トリフルオロメチルプロピルトリプロポキシシラン、3-トリフルオロメチルフェニルトリメトキシシラン、3-トリフルオロメチルフェニルトリエトキシシラン、3-トリフルオロメチルフェニルトリプロポキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリプロポキシシラン、2-フェニルビニルトリメトキシシラン、2-フェニルビニルトリエトキシシラン、2-フェニルビニルトリプロポキシシラン、3-フェニルアリルトリメトキシシラン、3-フェニルアリルトリエトキシシラン、3-フェニルアリルトリプロポキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロポキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリプロポキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、アリルトリプロポキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、*n*-プロピルトリメトキシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシラン、*n*-プロピルトリプロポキシシランなどがあげられるが、これらのみに限定されるものではない。

【0026】オルガノシラン化合物としては、たとえば、一般式(3): $R^{11}SiCl_3$ で表わされるトリクロロシラン化合物を用いることができる。一般式(3)中、 R^{11} は、フッ素原子、水素原子、低級アルキル基、アルケニル基、アリール基、水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換された低級アルキル基、水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換されたアルケニル基、または、水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換されたアリール基を示す。

【0027】低級アルキル基としては、たとえば、炭素数が1~7のアルキル基、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基などをあげることができる。アルケニル基としては、たとえば、炭素数が2~5のアルケニル基、具体的には、ビニル基、アリル基、2-ブテニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、1-エン-*n*-ヘキシル基、2-エン-*n*-ヘキシル基、3-エン-*n*-ヘキシル基、4-エン-*n*-ヘキシル基、2-フェニルビニル基、3-フェニルアリル基などをあげることができる。

アリール基としては、たとえば、フェニル基などをあげることができる。

【0028】水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換されたアルキル基としては、たとえば、モノフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、3-トリフルオロメチルプロピル基などをあげることができる。水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換されたアルケニル基としては、たとえば、トリフルオロビニル基、ペンタフルオロアリル基、ヘプタフルオロプロピニル基などをあげることができる。水素原子の一部もしくは全てがフッ素原子に置換されたアリール基としては、たとえば、4-フルオロフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基などをあげることができる。

【0029】一般式(3)で表わされるトリクロロシラン化合物はあらかじめ減圧下で窒素気流中で蒸留して精製したものを用いることが好ましい。精製された一般式(3)で表わされるトリクロロシラン化合物は、空気中の湿気によって容易に加水分解して塩化水素を発生するので、湿気を含む空气中に曝さないようにして取り扱うことが好ましい。

【0030】一般式(3)で表わされるオルガノトリアルコキシシラン化合物としては、たとえば、フルオロトリクロロシラン、トリフルオロメチルトリクロロシラン、3-トリフルオロメチルプロピルトリクロロシラン、3-トリフルオロメチルフェニルトリクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、2-フェニルビニルトリクロロシラン、3-フェニルアリルトリクロロシラン、トリメトキシシラン、トリクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、アリルトリクロロシラン、メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、*n*-プロピルトリクロロシランなどがあげられるが、これらのみに限定されるものではない。

【0031】まず、オルガノシラン化合物を有機溶媒に溶解させる。オルガノシラン化合物を溶解させる有機溶媒としては、オルガノシラン化合物の加水分解物が溶解する非水系の有機溶媒を用いることができる。オルガノシラン化合物を溶解させる有機溶媒としては、たとえば、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトンなどのケトン、ジエチルエーテル、イソプロピルエーテルなどのエーテル、キシレン、トルエン、ベンゼンなどの芳香族炭化水素、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコールなどのアルコールなどをあげることができる。オルガノシラン化合物を溶解させる有機溶媒としては、電子工業用高純度薬品(ELグレード)が好ましい。有機溶媒は、1種を単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

【0032】つぎに有機溶媒に溶解したオルガノシラン

化合物を超純水を用いて加水分解する。オルガノシラン化合物の加水分解は冷却下で行なうことが好ましい。加水分解は、たとえば $-30^{\circ}\text{C}\sim 40^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-20^{\circ}\text{C}\sim 30^{\circ}\text{C}$ とすることができる。加水分解の温度が低いと、滴下した超純水が凝固し、加水分解が有効に進行しない傾向があり、高いと、反応が不均一となり、得られた化合物は有機溶媒に不溶となる傾向がある。

【0033】オルガノシラン化合物の有機溶媒溶液に、超純水または塩化水素を含有する超純水を滴下することによって、オルガノシラン化合物を加水分解することができる。とくに一般式(2)で表わされる化合物を加水分解する際、有効である。超純水としては、不純物をできる限り除いた比抵抗が $16\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上の純水を用いることができる。オルガノシラン化合物の加水分解に用いることができる塩化水素を含有する超純水としては、オルガノシラン化合物1モル部に対して0.01~0.23モル部の塩化水素(ELグレード)を含有する純水を用いることができる。超純水を滴下し終えた後は、加水分解反応を完結するために、さらに1~5時間攪拌を継続することが好ましい。

【0034】反応終了後は、反応液は有機溶媒層と水層の2層に分離する。たとえば、分液漏斗などを用いて下層の水層を除去することによって、ブレポリマーを含む有機溶媒層を回収することができる。

【0035】ブレポリマーは、有機溶媒に溶解した状態で回収することができ、また、溶媒を留去して液状または粉末として回収することができる。

【0036】(b)工程：ブレポリマーの洗浄

回収された有機溶媒層(ブレポリマー)は、必要に応じて超純水を用いて洗浄することができる。反応終了後、洗浄を行なう場合、本発明はかかる洗浄方法によって限定されるものではなく、公知の種々の方法を採用することができる。

【0037】たとえば、有機溶媒層100容量部に対して、たとえば50~1000容量部、好ましくは100~500容量部の超純水と混合し、攪拌または振とうしたのち、有機溶媒層(ブレポリマー)を取り出す方法によってブレポリマーを洗浄することができる。この洗浄方法を採用する場合は、この洗浄の操作を3回以上繰り返して行なうことによって、ブレポリマー中のナトリウムイオン、カリウムイオンをはじめ、多量に発生する塩素イオンを容易に取り除くことができる。これらの不純物が除去されるのは、得られるブレポリマーが梯子型構造を有するものであり、不純物が分子内に取り込まれにくいからであると考えられる。

【0038】(c)工程：ブレポリマーの脱水縮合

ブレポリマーを有機溶媒に溶解させて、加熱することによって、本発明のシリコンラダーポリマーを製造することができる。本発明では、従来技術で用いられていた触媒の不存在下で加熱することによって、シリコンラ

ダーポリマーを製造する。従来技術で用いられていた触媒としては、たとえば、求核試薬、具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウムなどの水酸化物などをあげることができる。

【0039】本発明者が実験したところ、従来の製造方法で合成したシリコンラダーポリマーで形成した薄膜を加熱すると白煙が生じる場合があったが、本発明の製造方法で合成したシリコンラダーポリマーで形成した薄膜は、加熱しても白煙を生じなかった。したがって、本発明によれば、半導体プロセスにおいて大幅な信頼性向上を期待することができる。

【0040】加水分解反応終了後、ブレポリマーの洗浄((b)工程)を行なわない場合は、水層を除去し、溶媒を留去したのち、さらに有機溶媒に溶解させて、加熱することができる。加水分解反応終了後、ブレポリマーの洗浄((b)工程)を行なう場合は、液状または粉末として回収したブレポリマーを有機溶媒に溶解させて、加熱することができる。ブレポリマーを溶解させた有機溶媒は、たとえば、フッ素樹脂製攪拌棒、還流冷却器およびデーンスタークトラップを備えた石英ガラス製フラスコに移して、加熱することができる。

【0041】ブレポリマーを溶解させる有機溶媒としては、たとえば、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトンなどのケトン、ジエチルエーテル、イソプロピルエーテルなどのエーテル、キシレン、トルエン、ベンゼンなどの芳香族炭化水素、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコールなどのアルコールなどがあげられる。ブレポリマーを溶解させる有機溶媒としては、電子工業用高純度薬品(ELグレード)が好ましい。有機溶媒は1種を単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

【0042】加熱温度は、 40°C 以上であればよく、 $40\sim 200^{\circ}\text{C}$ とすることが好ましく、 $50\sim 150^{\circ}\text{C}$ とすることがより好ましい。加熱温度が 40°C 未満であると脱水縮合反応が進行しない可能性があり、また、加熱温度が高いと反応が不均一となり、得られた化合物は有機溶媒に不溶となる傾向がある。

【0043】加熱時間は、0.5時間以上であればよく、長時間反応させてもあまり分子量が大きくなりすぎず立体規則性がくずれる可能性があるという点から、0.5~20時間であることが好ましく、1~10時間であることがより好ましい。0.5時間未満であると、同様に脱水縮合反応が進行しない可能性がある。かくして重合度(n)が5~10000である前記一般式(1)で示されるシリコンラダーポリマーが得られる。溶媒の種類および使用量ならびに縮合反応の温度および時間を適宜選択することによって得られるシリコンラダーポリマーの重合度(n)を調整することができる。

【0044】(d)工程：シリコンラダーポリマーの精製

シリコンラダーポリマーに微量ながら不純物が含有されている場合には以下の方法によって精製することができる。まず、シリコンラダーポリマーを固形物として回収できる場合はその固形物を乾燥させる。また、固形物として回収できないシリコンラダーポリマーは有機溶媒の一部もしくは全てを留去し、貧溶媒に徐々に滴下して固形物として析出させて濾別し、その固形物を乾燥させる。

【0045】つぎに乳鉢などを用いて固形物を粉碎して粉末にする。粉碎装置としては、固形物を粉碎できるのであればとくに制限なく用いることができる。つぎに粉末にしたシリコンラダーポリマーを貧溶媒に添加して、攪拌する。そののち、固形物を回収し、乾燥させる。乳鉢などを用いて固形物を粉碎して貧溶媒に添加し、攪拌する操作を1回以上行なう。本操作の回数を多くすることによって純度を良好にすることができる。

【0046】また、シリコンラダーポリマーは、たとえば、不純物除去装置を用いる方法で精製することができる。一般式(1)で表わされるシリコンラダーポリマーが完全に有機溶媒に溶解している場合、その有機溶媒溶液を不純物除去装置に通すことによって、シリコンラダーポリマーを精製することができる。不純物除去装置としては、たとえばイオン交換体を用いることができる。本操作の回数を多くすることによって純度を良好にすることができる。そののち、有機溶媒を留去することによって、シリコンラダーポリマーを回収することができる。

【0047】また、シリコンラダーブレポリマーの有機溶媒溶液中に、イオン交換体を混入させ、攪拌することによって不純物を除去してもよい。この工程は、中和後もしくは中和後有機溶媒溶液としたのち、または、加熱時もしくは加熱後行なうことができる。さらに、上記4工程のうち、どの工程を何回併用してもよい。

【0048】シリコンラダーポリマーを赤外分光法で分析すると、該ポリマーが梯子型構造を有することを示すSi-O-Siの非対称伸縮振動に帰属される吸収ピークが 1135 cm^{-1} と 1045 cm^{-1} に観測される。得られるポリマーがシリコンラダーポリマーであることは、これらの吸収ピークによって確認することができる。

【0049】

【実施例】本発明の高純度シリコンラダーポリマーの製造方法を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【0050】実施例1～4

(a)工程

表1に示すオルガノシラン化合物(種々のアルコキシシランおよびトリクロロシラン)を減圧窒素気流下で蒸留

した。オルガノシラン化合物およびELグレードの有機溶媒を表1に示す配合量で配合した溶液を滴下漏斗、温度計および攪拌棒を取り付けた2Lの4つ口フラスコへ移して、表1に示す温度(加水分解温度)に冷却した。冷却および攪拌下で表1に示す量の超純水を徐々に滴下した。このときの発熱はあまり激しくなく、この滴下を0.5～2時間かけて行なった。滴下終了後、2時間攪拌を継続して、加水分解反応を完結させた。

【0051】(c)工程

10 得られたブレポリマー溶液を分液漏斗に移し、静置して2層に分離させた。下層の水層を除去して、ブレポリマーを含む有機層を回収した。そののち、表1に示す有機溶媒にブレポリマーを溶解させて、加熱した。

【0052】(d)工程

所定の時間加熱した反応溶液を放冷後、有機溶媒を留去してポリマー成分含有量が表2に示す濃度となるように、精製したテトラヒドロフランを加え、十分に攪拌して溶液としたのち、10倍量の貧溶媒に滴下し、シリコンラダーポリマーの沈澱物を回収した。つぎに、乳鉢でシリコンラダーポリマーを粉末にし、貧溶媒に添加して、攪拌を行なった。そののち、シリコンラダーポリマーの固形物を回収した。この操作を2回繰り返してシリコンラダーポリマーを得た。

【0053】実施例5～8

(a)工程

表1に示すオルガノシラン化合物(種々のアルコキシシランおよびトリクロロシラン)を減圧窒素気流下で蒸留した。オルガノシラン化合物およびELグレードの有機溶媒を表1に示す配合量で配合した溶液を滴下漏斗、温度計および攪拌棒を取り付けた2Lの4つ口フラスコへ移して、表1に示す温度(加水分解温度)に冷却した。冷却および攪拌下で表1に示す量の超純水を徐々に滴下した。このときの発熱はあまり激しくなく、この滴下を0.5～2時間かけて行なった。滴下終了後、2時間攪拌を継続し、加水分解反応を完結させた。

【0054】(c)工程

得られたブレポリマー溶液を分液漏斗に移し、静置して2層に分離させた。下層の水層を除去して、ブレポリマーを含む有機層を回収した。そののち、表1に示す有機溶媒にブレポリマーを溶解させて、加熱した。

【0055】(d)工程

所定の時間加熱した反応溶液(シリコンラダーポリマーの有機溶媒溶液)を放冷後、イオン交換体に通した。この操作を2回繰り返してシリコンラダーポリマーを得た。

【0056】実施例9～12

2層に分離させたブレポリマー溶液の下層の水層を除去して回収したブレポリマーを含む有機層に該有機層と同体積の超純水を加えて振とうして洗浄する操作を5回繰り返したのち((b)工程)、表1に示す有機溶媒にブ

レポリマーを溶解させて、加熱したほかは実施例1～4と同様としてシリコンラダーポリマーを得た。

【0057】実施例13～16

2層に分離させたブレポリマー溶液の下層の水層を除去して回収したブレポリマーを含む有機層に該有機層と同体積の超純水を加えて振とうして洗浄する操作を5回繰

表 1

＊り返したのち（b）工程）、表1に示す有機溶媒にブレポリマーを溶解させて、加熱したほかは実施例5～8と同様としてシリコンラダーポリマーを得た。

【0058】

【表1】

実施 例 番号	有機溶媒		オルガノシラン化合物			加水分解条件			加熱条件	
	種類	量 (ml)	種類(a)	種類(b)	量 (g) (a)/(b)	温度 (℃)	超純水 (ml)	塩化水素 モル比	有機溶媒の種類	温度 (℃) 時間 (時)
1	キシレン	950	フルオロトリエトキシシラン	トリエトキシシラン	30/70	-10	150	0.01	酢酸ブチル	112 5
2	メチルイソブチルケトン	1250	トリエトキシシラン	ビニルトリエトキシシラン	50/100	15	120	0.02	メチルイソブチルケトン	116 2
3	ベンゼン	1050	トリクロロシラン	フェニルトリクロロシラン	100/100	10	180	0	キシレン	130 3
4	メチルイソブチルケトン	800	ビニルトリクロロシラン	ビニルトリクロロシラン	75/75	0	160	0	メチルイソブチルケトン	116 5
5	メチルイソブチルケトン	800	メチルトリエトキシシラン	メチルトリエトキシシラン	85/85	20	180	0.08	メチルイソブチルケトン	116 10
6	ジエチルエーテル	1250	3-トリフルオロメチルプロピルトリエトキシシラン	フルオロトリエトキシシラン	120/60	-10	200	0.23	酢酸エチル	77 5
7	トルエン	800	ビニルトリクロロシラン	トリクロロシラン	100/30	0	150	0	メチルイソブチルケトン	116 8
8	キシレン	900	3-トリフルオロメチルフェニルトリクロロシラン	エチルトリクロロシラン	50/50	10	200	0	キシレン	130 8
9	トルエン	950	トリエトキシシラン		100/0	15	150	0.08	メチルイソブチルケトン	116 10
10	キシレン	1050	ビニルトリエトキシシラン	メチルトリエトキシシラン	75/75	10	140	0.1	キシレン	135 5
11	メチルイソブチルケトン	1200	メチルトリクロロシラン	ビニルトリクロロシラン	100/50	0	150	0	メチルイソブチルケトン	116 8
12	メチルイソブチルケトン	1250	ビニルトリクロロシラン	フェニルトリクロロシラン	50/50	-10	100	0	トルエン	110 8
13	メチルイソブチルケトン	900	メチルトリエトキシシラン	フルオロトリエトキシシラン	25/75	0	180	0.12	メチルイソブチルケトン	116 10
14	ジエチルエーテル	1000	3-トリフルオロメチルプロピルトリエトキシシラン	メチルトリエトキシシラン	100/100	-20	150	0.23	酢酸エチル	77 2
15	トルエン	900	メチルトリクロロシラン	トリクロロシラン	50/50	0	140	0	メチルイソブチルケトン	116 5
16	キシレン	800	ビニルトリクロロシラン	エチルトリクロロシラン	75/25	5	200	0	キシレン	135 5

【0059】＜同定＞実施例1～16で得られた各シリコンラダーポリマーの構造を赤外分光法（日本分光（株）製、品番：FT/IR-111型）で調べたところ、 1100 cm^{-1} 付近にシロキサン結合のダブルピークが見られた（ジャーナル オブ ポリマーサイエンス（1963年刊）、C-1巻、83ページ）ことから、これらのポリマーはいずれも一般式（1）で表わされる構造を有することが確認された。

【0060】＜評価＞実施例1～16で得られたシリコンラダーポリマーの重量平均分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー（日本分光（株）製、品番：TRI-ROTAR）で測定し、ナトリウムイオン、カリウムイオン、鉄イオン、銅イオンおよび鉛イオンの各濃度を原子吸光分析装置（島津製作所（株）製、品番：IC-500）で、塩素イオン濃度をイオンクロマトグラフィー分析装置（横河北辰電機（株）製、品番：IC-500）で、放射性元素のウランおよびトリウム各濃度を分光蛍光光度計（日立製作所（株）製、品番：MPF-4）で分析した。

【0061】得られたシリコンラダーポリマーの重量平均分子量、ならびに、ナトリウム、カリウムおよび塩素の各含有量を表2に示す。得られたシリコンラダーポリマーの鉄、銅、鉛、マグネシウムおよびマンガンの各含有量は、いずれも0.8ppm以下であり、ウランおよびトリウムの各含有量は、いずれも1ppb以下であった。この結果より、得られたシリコンラダーポリマーが高純度であることがわかる。

【0062】得られた高純度シリコンラダーポリマーおよびアニソールに溶解させた高純度シリコンラダーポリマーを25℃にて保存したところ、1年以上粘度が一定であった。

【0063】得られた高純度シリコンラダーポリマーのアニソール溶液をSi基板に塗布し、熱硬化させたところ、ピンホールを生じることなく良好な膜が得られた。

【0064】

【表2】

表 2

実施例 番号	含有量(重量%)	重量平均分子量	不純物含有量(ppm)		
			Na	K	Cl
1	8	35000	0.95	0.85	0.85
2	10	25600	0.89	0.86	0.82
3	12	12900	0.68	0.79	0.91
4	10	50000	0.79	0.74	0.92
5	—	21000	0.84	0.76	0.79
6	—	31200	0.9	0.95	0.77
7	—	20000	0.81	0.92	0.74
8	—	9500	0.79	0.69	0.94
9	10	61200	0.75	0.77	0.85
10	11	53100	0.81	0.75	0.86
11	8	42500	0.88	0.82	0.79
12	10	10500	0.69	0.86	0.73
13	—	39600	0.91	0.89	0.78
14	—	12000	0.85	0.82	0.86
15	—	75100	0.84	0.81	0.84
16	—	20200	0.77	0.93	0.82

【0065】比較例1～4

表3に示す配合量および加水分解温度とするほかは、実施例1～16と同様にして、表3に示すオルガノシラン化合物(種々のトリアルコキシシラントリクロロシラン)の加水分解を行なった。比較例1および3では、加水分解温度が-50℃と低く、滴下した超純水は凝固し*

20*で加水分解反応が進行せず、分子量がきわめて小さかった。また比較例2および4では、加水分解温度が70℃と高く、また反応濃度が高かったため、反応途中でゲル化が起こった。

【0066】

【表3】

表 3

比較 例	有機溶媒		オルガノシラン化合物			加水分解条件		
	種 類	量 (ml)	種 類(a)	種 類(b)	量 (g) (a)/(b)	温度 (℃)	超純水 (ml)	塩化水素 モル比
1	メチルイソブチルケトン	900	トリエトキシシラン	フルオロトリエトキシシラン	100/50	-55	200	0.15
2	キシレン	100	フルオロトリエトキシシラン	ビニルトリエトキシシラン	100/100	70	180	0.1
3	メチルイソブチルケトン	850	メチルトリクロロシラン	トリクロロシラン	75/25	-55	220	0
4	ジエチルエーテル	150	ビニルトリクロロシラン	トリクロロシラン	100/50	70	180	0

【0067】

【発明の効果】本発明のシリコンラダーポリマーの製造方法(請求項1および4)によれば、きわめて高純度のシリコンラダーポリマーを容易に製造することができる。また、得られるシリコンラダーポリマーは粘度安定性において良好で、Si基板上に良好な膜を成膜することができることより、半導体の表面保護膜、層間絶縁膜などに好適に使用することができ、したがって半導体素子の信頼性向上に寄与することができる。

【0068】本発明のシリコンラダーポリマーの製造方法(請求項2、3、5および6)によれば、立体規則性の良好な高純度シリコンラダーポリマーを得ることができる。

40 【0069】本発明のシリコンラダーポリマーの製造方法(請求項7および8)によれば、とくにきわめて高純度のシリコンラダーポリマーを容易かつ簡易に製造することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 田口 元久
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内

F ターム(参考) 4J035 BA12 CA01K CA132 CA162
EB02 LA03 LB20
5F058 AA03 AC03 AF04 AH02 AH03
BA06 BB07 BF46 BJ02 BJ03

THIS PAGE BLANK (USPTO)